ELEKTROCHEMISCHE OXYDATION VON HYDROZIMMTSÄURE.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

RUDOLF SENTI

aus Basel und Maienfeld (Graubünden)

BASEL
Buchdruckerei Max Baur & Co.
1924

ELEKTROCHEMISCHE OXYDATION VON HYDROZIMMTSÄURE.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

RUDOLF SENTI

aus Basel und Maienfeld (Graubünden)

BASEL
Buchdruckerei Max Baur & Co.
1924

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *H. Rupe*.

BASEL, den 23. Mai 1924.

Prof. Fr. ZSCHOKKE, Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

Einleitung.

Im Jahre 1849 entdeckte *H. Kolbe* [1]) die Synthese von Kohlenwasserstoffen aus den Alkalisalzen der organischen Fettsäuren.

Die theoretische Deutung dieses interessanten Vorganges, bei dem ein organischer Körper den elektrischen Strom leitet, war bis vor wenigen Jahren noch unabgeklärt.

Während *E. Bourgoin* [2]) und später *C. Schall* [3]) die Reaktion als Oxydationsvorgang bezeichneten, glaubten *A. Crum Brown* [4]) die Synthese mit der elektrolytischen Dissoziationstheorie, wonach der Kohlenwasserstoff durch Entladen der Ionen der Säuresalze an der Anode entsteht, erklären zu können.

Vor einigen Jahren erst zeigten *Fr. Fichter* und *E. Krummenacher* [5]) nach eingehenden, systematischen Untersuchungen, daß die *Kolbe*'sche Reaktion mit der Hypothese eines Oxydationsvorganges am besten zu erklären ist, und stellten für die elektrochemische Oxydation der Alkalisalze der organischen Fettsäuren einige Grundsätze auf.

Fr. Fichter und *A. Fritsch* [6]) haben obige Arbeit fortgesetzt und ergänzt und *Fr. Fichter* und *H. Reeb* [7]) haben die erwähnten Grundsätze auch auf die Cyclopropancarbonsäure übertragen.

In der vorliegenden Arbeit versuchte ich die *Kolbe*'sche Reaktion auch auf die aromatischen Säuren auszudehnen.

Da die einfachsten Repräsentanten, die Benzoe- und die Phenylessigsäure, infolge ihrer Empfindlichkeit gegenüber der elektrochemischen Oxydation im Kern angegriffen werden, benützte ich für meine Untersuchungen das nächsthöhere Homologon, die Hydrozimmtsäure, bei der der Benzolkern stabiler ist, weil ihn eine längere Seitenkette von der elektronegativen Carboxylgruppe trennt, und weil diese Säure ein Anhydrid zu bilden vermag, also nach *Fr. Fichter* und *E. Krummenacher* für eine *Kolbe*'sche Reaktion nicht ungeeignet ist.

---

[1]) A. *69*: 259 (1849).
[2]) Ann. chim. phys. [4] 14. 162 (1868).
[3]) Zeitschrift für Elektrochemie *3*. 83 (1896).
[4]) Lieb. Ann. *261*. 107 (1891).
[5]) Helv. *1*. 146 (1918).
[6]) Diss. Basel 1923.
[7]) Diss. Basel 1923.

KAPITEL I.

Elektrolyse hydrozimmtsaurer Alkalien im Sinne einer Kolbe'schen Reaktion.

Zunächst war zu prüfen, ob die Reaktion ähnlich einer „Kolbe'schen Reaktion" verläuft, d. h. ob neben Kohlendioxyd der der Säure entsprechende Kohlenwasserstoff gebildet wird, oder ob sich eine Angabe in der Literatur [1]) bestätigt, wonach bei der anodischen Oxydation nur Kohlendioxyd und geringe Spuren eines Aldehyds gebildet werden sollen.

Nach *Fr. Fichter* und *E. Krummenacher* (loc. cit.) wäre die *Kolbe*'sche Reaktion möglich unter der Voraussetzung, daß die Hydrozimmtsäure ein Anhydrid zu bilden vermag, und daß der Kohlenwasserstoffrest

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 -$$

der anodischen Oxydation widersteht. Um die besten Bedingungen für die folgenden Versuche zu treffen, richtete ich mich nach den Angaben der beiden obigen Autoren in ihrer Abhandlung „Ueber das Wesen der elektrochemischen Kohlenwasserstoffsynthese von H. Kolbe".

Elektrolyt:	Möglichst conc. Lösung
Stromdichte an der Anode:	Hoch
Anodenmaterial:	Platin
Temperatur des Bades:	Niedrig, um 0°.

Für die ersten Versuche wurde das leichtlösliche Kaliumsalz der Hydrozimmtsäure

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOK$$

benützt.

Die zur Darstellung dieses Kaliumsalzes verwandte Säure selber wurde durch Hydrieren von Zimmtsäure

$$C_6H_5 \cdot CH{=}CH \cdot COOH$$

gewonnen.

Die Reduktion der Zimmtsäure führt man nach *Henle*[2]), der die zuerst von *E. Erlenmeyer*[3]) beschriebene Methode etwas verbessert hat, zweckmäßig in folgender Weise aus:

In ca. 75 ccm Wasser löst man 4 gr Aetznatron und 15 gr mit etwas Wasser angerührte Zimmtsäure unter Erwärmen auf und trägt dann bei Zimmertemperatur unter kräftigem Rühren mit der Turbine in einem starkwandigen Gefäß (Stutzen oder Pulverflasche) allmählich 300 bis 350 gr frisches 2,5 % Natrium-

[1]) *Rohland*, Zeitschrift für Elektrochemie *4*, 120 (1897).
[2]) Anleitung f. d. org. präp. Praktikum, Leipzig 1909, Akad. Verlagsges.
[3]) A. *137*, 328 (1866).

amalgam in kleinen Stücken ein. Gegen Ende der Reaktion tritt lebhafte Wasserstoffentwicklung auf. Eine Probe der Lösung darf, mit Salzsäure angesäuert, dann mit Soda wieder alkalisch gemacht, Permanganatlösung nicht mehr entfärben. Man trennt im Scheidetrichter vom Quecksilber, neutralisiert mit Salzsäure, filtriert, säuert mit ca. 15 ccm konzentrierter Salzsäure an und saugt die abgeschiedene Hydrozimmtsäure ab. Durch Ausäthern der Mutterlauge erhält man noch einen kleinen Anteil. Man krystallisiert aus Wasser um. Die Ausbeute beträgt 12 gr.

Eigenschaften: Lange Nadeln (aus Wasser) vom Smp. 48. 7°. Siedepunkt 279,8°. Löslich in 168 Teilen Wasser von 20°, viel löslicher in heißem Wasser und noch löslicher in Alkohol.

Das hydrozimmtsaure Kalium [1]) ist seiner großen Löslichkeit in Wasser wegen nicht leicht rein in glänzenden, schuppenartigen Blättchen zu erhalten. Wurde nämlich die Salzlösung nur etwas zu stark konzentriert, so fiel augenblicklich ein schlammartiger Krystallbrei aus, der sich für eine Analyse nicht eignete.

Schließlich gelang es, durch vorsichtige, langsame Neutralisation einer konzentrierten Pottaschelösung mit reiner Hydrozimmtsäure eine vollkommen neutrale Lösung zu erhalten und daraus die reinen schuppenartigen Krystalle auszukrystallisieren. Dieses Salz hat kein Krystallwasser.

Eine Kaliumbestimmung des im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab: 0,2356 gr Substanz lieferten 0,1148 gr K_2SO_4.

$C_9H_9O_2K$ Ber. K = 20. 79%
Gef. K = 20. 40%

Versuchsanordnung.

Ein weites, etwa 50 cm^3 fassendes Reagensglas mit seitlichem Ansatzrohr war oben mit einem dreifach durchbohrten Gummipfropfen verschlossen. Durch zwei dieser Bohrungen gingen zwei Glasröhrchen, in die Kupferdrähte eingegossen waren, die am herausragenden Ende Platindrähte und an diesen Platinbleche von 2,5 cm^2 Oberfläche trugen. Durch das dritte Bohrloch taucht ein Trichterrohr in den Elektrolyten. Die zum Ansäuern benötigte Schwefelsäure wurde durch dieses Trichterrohr in die Lösung eingeführt und nach Beendigung des Versuches führte das Trichterrohr die durchsaugte Luft in den Elektrolyten.

Mit dem seitlichen Ansatzrohr des Reagensglases ist ein Chlorkalziumrohr zur Absorption der Feuchtigkeit verbunden. An diesem hängt ein Kaliapparat zur Bestimmung des entweichenden Kohlendioxyds.

Bezüglich der Konzentration des verwendeten hydrozimmtsauren Kaliums mögen folgende Angaben dienen:

1 Mol $C_9H_9O_2K = 188 \cdot 217$

[1]) *E. Erlenmeyer* A. *137.* 333 (1866) und *D. Vorländer* B. *43.* 3128 (1910).

100 cm^3 Lösung enthalten demnach an Salz:

n.-Lösung	18.8217 gr.
0.5-n. Lösung	9.4108 gr.
0.33-n. Lösung	6.2738 gr.

Bei 55° ließ sich gerade noch eine 0.5-n. Lösung herstellen, aus der dann beim Erkalten prächtige lange Schuppennadeln des Kaliumsalzes auskrystallisierten.

Bei den ersten Versuchen wurde bei einer Temperatur von 55° gearbeitet; bei späteren mit Wasserkühlung verringerte sich natürlich die Löslichkeit erheblich und damit sank die Konzentration auf etwa 0.33 normal herab.

Die bei der Oxydation verbrauchte Strommenge wurde mit einem Kupfercoulombmeter gemessen.

I. Elektrolyse.

Hydrozimmtsaures Kalium verwendet:

10 cm^3 0.5-n. Lösung von Kalium-Salz entsprechend
0.9410 gr. = 0.005 Mol.

Strommenge berechnet:

(1609 Amp.-Minuten = 1 Farad)
$0.005 \times 1609 = 8$ Amp.-Min.

Stromdichte an der Anode:

$$\frac{0.27 \text{ Amp.}}{2.5 \text{ cm}^2} = 0.108 \text{ Amp./cm}^2.$$

Die Temperatur betrug während der Elektrolyse etwa 55°.

Beobachtungen.

Während der Elektrolyse färbt sich der Elektrolyt bald braun bis dunkel.

Nach der Elektrolyse reagiert der Elektrolyt alkalisch. Ein schwacher Aldehydgeruch ist wahrzunehmen.

Zunahme des Cu-Blechs im Coulombmeter: 0.2520 gr. entsprechend 12,7 Amp.-Min.

Zunahme des KOH-Apparats: 0.0042 gr.

$$0.2520 : 0.0042 = 31,78 : X$$
$$X = \frac{0.0042 \cdot 31,78}{0.2520} = 0.53 \text{ pro Farad.}$$

Die Oxydationsgleichung für eine echte Kolbe'sche Reaktion ist folgende:

$$2\ C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + O + 2 \text{ Farad} = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} + 2CO_2 + H_2O \quad (I)$$

Nach dieser Gleichung (I) ist die

Berechnete CO_2-Menge 44 gr. pro Farad
Gefundene CO_2-Menge 0.53 gr. pro Farad.

Da nun aber der Elektrolyt nach der Elektrolyse alkalisch reagiert, so ist anzunehmen, daß darin noch Kohlendioxyd gelöst

ist, was durch eine Gleichung etwa folgendermaßen angedeutet werden könnte :

$$2\,C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOK + O + 2\,\text{Farad} + H_2O = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} + 2\,KHCO_3$$

Darum wurde der Elektrolyt mit der berechneten Menge Schwefelsäure angesäuert, was das Ausfallen der nicht angegriffenen Hydrozimmtsäure bewirkte.

Nun wurde wieder Luft durchgesaugt; die neue Zunahme des KOH-Apparates betrug

0.0040 gr.

demnach beträgt die Gesammtzunahme des entwickelten Kohlendioxyds

0.0082 gr.

$$0.2520 : 0.0082 = 31{,}78 : X$$

$$X = \frac{0.0082 \cdot 31{,}78}{0.2520} = 1.04 \text{ gr. pro Farad.}$$

Nach Gleichung (I)

Berechnete CO_2-Menge: 44 gr. pro Farad

Gefundene CO_2-Menge: 1.04 gr. pro Farad, oder bloß 2,3 %

II. Elektrolyse.

10 cm³ 0.5-n. Lösung = 0.9410 gr. hydrozimmtsaures Kalium = 0.005 Mol.

Beabsichtigte Strommenge: 2 Farad pro Mol.

0,27 Amp.-Stunde = 16,2 Amp.-Minuten.

(Die Strommessung mit dem Ampèremeter diente nur zur Regulierung.)

Stromdichte zu Beginn der Elektrolyse : 0,1 Amp./cm², sie fällt aber während des Versuches bis auf 0,02 Amp./cm² herunter. Erklärung hiefür siehe weiter unten.

Beobachtungen: Keine neuen.

Kohlendioxyd-Ausbeute :

$$0{,}3940 : 0{,}0085 = 31{,}78 : X$$

$$X = \frac{0{,}0085 \cdot 31{,}78}{0{,}3940} = 0{,}69 \text{ gr. } CO_2/\text{Farad.}$$

Weitere Elektrolysen ergaben dieselben Werte.

Die beim Ansäuern aus allen diesen Versuchen zurückerhaltene Hydrozimmtsäure war hell- bis dunkelbraun gefärbt und wurde zusammen untersucht, doch enthielt sie nur äußerst geringe Mengen eines Nebenproduktes, mit denen keine abschließenden Untersuchungen angestellt werden konnten.

Während der Elektrolyse setzt sich an der Anode eine mehr oder weniger starke Kruste von Hydrozimmtsäure an und überzieht dieselbe so dicht, daß die Strommenge und damit auch die Stromdichte auf ein Minimum herabsinkt und dadurch die Vorbedingungen für eine Kolbe'sche Reaktion beeinträchtigt.

Um nun diesem Uebelstand der Ausscheidung von Hydrozimmtsäure zu begegnen, wurde die Apparatur umgeändert und zwar so, daß ein Glasrührerchen mit Quecksilberverschluß eingebaut wurde. Zugleich wurde die Temperatur des Elektrolyten durch fließendes Wasser herabgesetzt, wodurch die Normalität der Lösung auf 0,33 herunterging.

Die folgenden Elektrolysen wurden alle unter diesen Bedingungen ausgeführt, aber auch ihre Resultate unterschieden sich nicht wesentlich von den schon früher erhaltenen.

Zusammenstellung der Werte.

		Gef. CO_2-Menge in gr.	Cu im Coulombmeter in gr.	CO_2/Farad in gr.
ohne Rührer	1.	0,0082	0,2520	1,04
	2.	0,0085	0,3940	0,68
	3.	0,0095	0,7817	0,38
	4.	0,0127	0,8104	0,50
mit Rührer	5.	0,0085	0,0612	4,41
	6.	0,0057	0,2433	0,74
	7.	0,0091	0,3958	0,73
	8.	0,0142	0,4940	0,91

Die Kohlendioxydausbeute bleibt also weit unter der für eine Kolbe'sche Reaktion berechneten.

Da das Natriumsalz der Hydrozimmtsäure etwa 3—4 mal löslicher ist, als das bis dahin angewandte Kaliumsalz, infolgedessen also eine erheblich höhere Konzentration des Elektrolyten zuläßt, so wurden die weiteren Versuche mit dem Natriumsalz der Hydrozimmtsäure angestellt.

Eine Natriumbestimmung des ebenfalls kein Krystallwasser enthaltenden, in Wasser sehr leicht löslichen Salzes ergab nach dem Trocknen über Schwefelsäure folgenden Wert:

0,2351 gr. Substanz gaben 0,0957 gr. Na_2SO_4.
Für $C_9H_9O_2Na$
Ber. Na = 13,36%
Gef. Na = 13,18%

Da die Leitfähigkeit beim Natriumsalz größer ist, als beim Kaliumsalz, so ließ sich bei diesen Versuchen die Stromdichte bis auf 0.17 Amp./cm² steigern.

Tabellarische Zusammenstellung der Resultate mit dem Natriumsalz.

	CO_2	Cu im Coulombmeter	CO_2/Farad.
1.	0.0140	0.223	0.36
2.	0.0110	0.226	1.54
3.	0.0100	0.301	1.05
4.	0.0180	0.802	0.71
5.	0.0172	1.021	0.53

Die Ausbeute an CO_2/Farad ist zwar hier, wie obige Tabelle zeigt, ein wenig höher als bei den Versuchen mit dem Kaliumsalz, aber auch diese Versuche können am Gesamtergebnis nichts mehr ändern.

Die elektrochemische Oxydation der Hydrozimmtsäure ist keine sogenannte Kolbe'sche Reaktion. Die entwickelten Kohlendioxydmengen bleiben weit unter den für eine Kolbe'sche Reaktion berechneten und erreichen auch im günstigsten Falle, mit nur wenigen Ampèreminuten, höchstens ein Zehntel der berechneten.

Die beobachtete Kohlendioxydentwicklung ist vielleicht in den allerersten Minuten der Kolbe'schen Reaktion zuzuschreiben, aber später handelt es sich um Kohlendioxyd aus dem völligen Abbau, etwa nach der Gleichung

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + 21\,O + 42\,\text{Farad} = 9\,CO_2 + 5\,H_2O \quad (2)$$

wonach 42 Farad 9 CO_2 = 396 gr. CO_2 entsprechen, 1 Farad also 9,4 gr. CO_2 entwickeln kann; dieser völlige Abbau verläuft aber ebenfalls nur zu einem ganz kleinen Teil, wie obige Messungen zeigen.

KAPITEL II.

Elektrochemische Oxydation von Hydrozimmtsäure an Bleidioxydanode.

A. *Versuche ohne Diaphragma.*

Um die Frage, über was für Oxydationsprodukte der völlige Abbau allmählich verläuft, aufzuklären, elektrolysierte ich Hydrozimmtsäure in schwefelsaurer Lösung.

Als Elektrosiergefäß diente ein 400 cm^3 fassendes zylindrisches Gefäß aus Blei, das jeweilen vor jedem Versuch durch elektrolytische Oxydation mit verdünnter Schwefelsäure präpariert, d. h. mit einer dünnen Schicht von Bleidioxyd überzogen wurde. Ein Rührer aus Blei sorgte für gleichmäßige Konzentration des Elektrolyten.

Die Strommenge wurde folgendermaßen berechnet:

$$1\ \text{Farad} = {}^1/_2\ O = 96540\ \text{Coulomb (Amp.-Sek.)}$$
$$= 1609\ \text{(Amp.-Min.)}$$
$$= 26{,}8\ \text{(Amp.-Std.}$$

Nach der Gleichung:

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + O + 2\,\text{Farad} = C_6H_4(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

sind auf 1 Mol. Hydrozimmtsäure 2 Farad notwendig zur Einführung eines Sauerstoffatoms unter Voraussetzung völliger Stromausnützung.

Den Elektrolysen wurde folgende Versuchsanordnung zu Grunde gelegt:
Hydrozimmtsäure angewandt: 0,1 Mol. = 15,0 gr.
Stromdichte an der Anode: 0,004 Amp./cm^2.
Strommenge wurde variiert von: 2,68 Amp-Std. d. h. 1 Farad pro Mol. bis 26,8 Amp.-Std. d. h. 10 Farad pro Mol.
Elektrolytlösung: 200 cm^3 2-normale Schwefelsäure.
Anode war das oben beschriebene Elektrolysiergefäß aus Blei und als Kathode diente der Bleirührer.

Beobachtungen während der Elektrolyse.

Während der Elektrolyse findet Erwärmung statt, dadurch geht während der Elektrolyse noch eine erhebliche Menge von Hydrozimmtsäure in Lösung. Der penetrante, süßliche Geruch nimmt zu. Die gelbe Farbe des Elektrolyten wird allmählich dunkelrot.

Aufarbeitung des Elektrolyten.

Anfänglich wurde, nachdem sich der Elektrolyt abgekühlt hatte, von der ungelösten und auskrystallisierten Hydrozimmtsäure abfiltriert, und Filtrat und Filterrückstand getrennt untersucht. Aber da sowohl im Filtrat noch erhebliche Mengen von Hydrozimmtsäure gelöst sind, wie auch die unangegriffene aber doch braungefärbte Hydrozimmtsäure noch Oxydationsprodukte eingeschlossen hält, so wurde später der ganze Elektrolyt zusammen untersucht.

Die Destillation mit Wasserdampf erwies sich als unzweckmäßig zur Trennung der entstandenen Produkte, erstens weil die Trennung eine unvollständige war und zweitens weil die entstandenen empfindlichen Oxykörper eine längere Erwärmung auf 100° nicht ertrugen, sondern sich während der Destillation zu humusartigen Produkten oxydierten.

Der geeignetste Weg zur Aufarbeitung der Elektrolysenprodukte scheint mir der folgende zu sein.

Nachdem sich der Elektrolyt abgekühlt hat, wird er sodaalkalisch gemacht und mindestens 5 mal mit Aether ausgezogen, die Aetherlösung getrocknet und in einem kleinen Kölbchen abgedampft.

a. Aufarbeitung der indifferenten Körper.

Der dunkelrote Rückstand im Kölbchen wird einer Destillation im Vacuum unterworfen. Bei 72° und 11 mm Druck sublimieren schöne, gelbe Nadeln ins Ansatzrohr des Destillationskölbchens. Zwischen 75°—90° gehen Spuren eines Oeles, das einen dem Acetophenon nicht unähnlichen Geruch besitzt, über. Bei weiterem Destillieren gehen die gelben, stark nach Chinon riechenden Nadeln in dunkelgrüne, metallglänzende Prismen über. Das Thermometer steigt stetig bis zu 150°. Nur bei 145° ist die

Destillation etwas lebhafter. Bei 150° geht Ausgangsmaterial, das immer in erheblichen Mengen auch aus alkalischer Lösung in den Aether geht, über.

1. Untersuchung der grünen, metallglänzenden Prismen.

Beim Versuche, einen Schmelzpunkt zu nehmen, zerfiel der Körper und im Schmelzpunktröhrchen setzte sich an dem kalten Teil ein hellgelbes Sublimat von chinonartigem Geruch fest.

Aus einer größeren Menge der metallglänzenden Substanz wurde der gelbe Körper heraussublimiert. Dieser riecht stark nach Chinon, verflüchtigt sich an der Luft und zeigt den Schmelzpunkt von 116°. Der Körper ist also *p-Benzochinon.*

Nach dem Heraussublimieren des Chinons wird der Rückstand weiß und zeigt einen Rohschmelzpunkt von 165°. Aus einer größeren Portion wurde das Chinon wegsublimiert, und der Rückstand zweimal aus heißem Wasser umkrystallisiert und auf einem Tonscherben getrocknet, und zuletzt sublimiert. Der reine Körper schmilzt bei 169°, reagiert neutral, reduziert *Fehling*'sche Lösung schon in der Kälte, und läßt sich mit Ferrichlorid zu Chinon oxydieren, das durch seine Wasserdampfflüchtigkeit, seinen typischen Geruch und seinen Schmelzpunkt deutlich als solches erkannt wurde. Der bei 169° schmelzende Körper ist also *Hydrochinon.*

Damit ist auch der grüne, metallglänzende Körper aufgeklärt. Es ist *Chinhydron,* die direkte, additionelle Verbindung aus Chinon und Hydrochinon.

2. Diskussion der zwischen 75°—90° übergehenden Oelspuren.

Das nach Acetophenon riechende Oel wurde aus vielen Elektrolysen gesammelt, aber leider nicht genügend Material zu einer Identifizierung erhalten. Es ist aber nicht unwahrscheinlich, daß hier *Acetophenon* vorliegt nach der Gleichung

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + 2\,O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3 + H_2O + CO_2$$

Durch rein chemische Oxydation von Hydrozimmtsäure mittelst Wasserstoffsuperoxyd hat *H. D. Dakin* (Am. *44.* 41; C. *1910.* II. 553) auch Acetophenon erhalten, allerdings nur mit einer Ausbeute von 5—10 %.

b. Aufarbeitung der Säure.

Der alkalisch gemachte Elektrolyt wird mit Schwefelsäure angesäuert und erschöpfend ausgeäthert. Ohne das Extrakt vorher zu trocknen, wird das Lösungsmittel abgedampft und das zurückbleibende dunkelrote, dickflüssige Oel der Destillation im Vacuum unterworfen.

Bei der ersten Destillation sind keine bestimmten Siedepunkte wahrzunehmen. Das Thermometer steigt stetig von 60° bis 210°. Nur bei einer Temperatur um 160° herum ist eine lebhaftere Destillation zu bemerken. Nach beendeter Destillation bleibt eine

erhebliche Menge eines undestillierbaren, spröden Harzes im Kölbchen zurück.

Das ganze Destillat wird nun nochmals destilliert und in 3 Fraktionen getrennt aufgefangen und zwar :

I. 60^0—150^0
II. 150^0—180^0
III. 180^0—210^0

I. Fraktion.

Von dieser Fraktion entstehen, bei einer Elektrolyse, ausgehend von 0,1 Mol. Hydrozimmtsäure, jeweilen nur ganz geringe Mengen. Eine aus 10 Elektrolysen gesammelte Fraktion wurde unter gewöhnlichem Druck bei 100^0—110^0 abdestilliert.

Das Destillat, eine wasserklare Flüssigkeit, in der ölige Tropfen schwimmen, reagiert auf Lakmus stark sauer und hat den typischen stechenden, anhaftenden Geruch der Fettsäure.

Die destillierte Säure wird mit Soda neutralisiert und auf ein Drittel des Volumens eingedampft. Mit konzentrierter Silbernitratlösung fällt man ein schön weißes Silbersalz, das sich in der Luft sehr rasch dunkel färbt, aus.

Eine Silberbestimmung des Salzes ergab folgende Zahlen :

0,1180 gr. Ag-Salz lieferten 0,0680 gr. Ag.
daraus Ag-Gehalt = *57,63 % Ag.*

Der Ag-Gehalt von

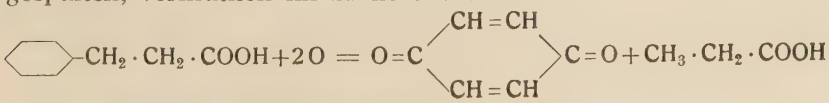
propionsaurem Ag	ist = 59,63 % Ag.
essigsaurem Ag	ist = 64,64 % Ag.
hydrozimmtsaurem Ag	ist = 41,98 % Ag.

Das zur Analyse verwandte Salz scheint noch hydrozimmtsaures Silber zu enthalten, was nicht sonderlich überrascht, da die Hydrozimmtsäure, wenn auch weniger als die Fettsäure, doch etwas mit Wasserdampf flüchtig ist. Um das Silbersalz zu reinigen, wurde die Fettsäure nochmals in Freiheit gesetzt und dann der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Nur die ersten paar Kubikzentimeter des Destillates wurden aufgefangen, neutralisiert und mit Silbernitrat gefällt. Eine Analyse dieses Ag-Salzes ergab folgende Werte :

0,4126 gr. Ag-Salz ergaben 0,2459 gr. Ag.

Für propionsaures Ag Berechnet Ag = 59,63 %
Gefunden Ag = 59,59 %

Beim elektrochemischen Oxydieren wird somit bei einem Teil der Hydrozimmtsäure die Seitenkette als *Propionsäure* abgespalten, vermutlich im Sinne des Schema's



$$\bigcirc\!\!-CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + 2O = O=C \begin{< CH=CH \\ CH=CH >} C=O + CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

vergleiche auch Seite 22.

II. Fraktion.

Nachdem die Fettsäure unter gewöhnlichem Druck abdestilliert worden ist, wird im Vacuum weiterdestilliert. Bei 157° unter 11 mm Druck destillierte der größte Teil der unangegriffenen Hydrozimmtsäure über. Nach zweimaligem Destillieren wurde sie wieder als Ausgangsmaterial verwendet. Von 180° an wird die

III. Fraktion

aufgefangen. Sie hat noch keinen konstanten Siedepunkt. Das Thermometer steigt stetig bis zu 210°. Auch diesmal bleibt wieder ein kleiner undestillierbarer Rückstand, was darauf deutet, daß sich diese höhere Fraktion während der Destillation etwas zersetzt. Bei nochmaligem Destillieren geht der Körper zwischen 205°—220° über und bei 217° ist jetzt ein deutliches Sieden zu beobachten. Alle diese Destillationen nimmt man zweckmäßig in einem kleinen Anschützkolben vor. Wird in einem gewöhnlichen Kölbchen mit langem Ansatzrohr gearbeitet, so wird die schwach gelblich gefärbte Säure, die beim Festwerden das Ansatzrohr vollkommen verstopft, beim Herunterschmelzen rasch braun und zersetzt sich. Ein Rohschmelzpunkt ergibt sich zu 118°. Aus Wasser läßt sich der Körper, solange er mit Hydrozimmtsäure vom Smp. = 48,7° verunreinigt ist, nicht umkrystallisieren.

Wenn man den Körper, eine Säure, aus Benzol oder Chloroform, in dem er nur schwer, die Hydrozimmtsäure aber leicht löslich ist, umkrystallisiert, so findet man einen Schmelzpunkt von 124°. Nach weiterem Umkrystallisieren aus Chloroform schmilzt die Säure bei 128°.

Der Schmelzpunkt 128° liegt nahe bei 133°, dem Schmelzpunkt der Zimmtsäure, und die Vermutung lag nahe, die zur Elektrolyse angewandte Hydrozimmtsäure sei noch mit nicht reduzierter Zimmtsäure verunreinigt gewesen.

Um diesen Zweifel zu beseitigen, wurde eine wie oben erwähnt gereinigte Portion Hydrozimmtsäure in ihren Aethylester umgewandelt, denn nach *Bruehl* [1]) siedet der Aethylester der Hydrozimmtsäure

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$$

bei 247°—249° (korr.), während nach *Anschuetz* und *Kinnicut* [2]) der Zimmtsäureäthylester bei 12° schmilzt und erst bei 271° siedet.

$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COOC_2H_5$$

Nach *Bruehl* wurde gereinigte Hydrozimmtsäure in Aethylalkohol gelöst, mit Chlorwasserstoffgas gesättigt, gewaschen, getrocknet und fraktioniert und so eine gute Ausbeute an Ester erhalten, der einen Siedepunkt von 247°—249° aufwies.

---

[1]) A. *200.* 192 (1880).

[2]) B. *11.* 1220 (1878). Vgl. *J. J. Sudborough* u. *E. R. Thomas.* Soc. *99.* 2307 (C. *1912.* I. 607); Soc. *101.* 317. (C. *1912.* I. 1433).

Dieser Ester wurde nun verseift und so ein Hydrozimmtpräparat erhalten, bei dem eine Verunreinigung mit Zimmtsäure ausgeschlossen ist. Auch mit auf diese Weise gereinigter Hydrozimmtsäure wurde aber bei der elektrochemischen Oxydation ein Körper erhalten, der bei 128° schmolz.

Da dieser Körper eine Säure ist und mit Ferrichlorid eine bläulich-graue Farbreaktion gibt, so wurde eine Phenolsäure als Oxydationsprodukt der Hydrozimmtsäure, entsprechend der Gleichung

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + O = OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

vermutet.

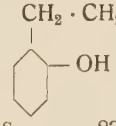
Daß eine Mono-oxy-hydrozimmtsäure vorliegt, bestätigte eine Elementaranalyse, die folgende Werte lieferte:

1. 0,2033 gr. des aus Benzol umkrystallisierten und bei 128° schmelzenden Elektrolysenproduktes ergaben 0.4865 gr. CO_2 und 0,1055 gr. H_2O.
2. 0.2017 gr. Substanz ergaben 0.4800 gr. CO_2 und 0.1073 H_2O.

Für $C_9H_{10}O_3$ Ber. C = 65,05 % und H = 6,06 %
Gef. I. C = 65,29 % und H = 5,92 %
II. C = 64,92 % und H = 5,95 %

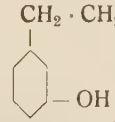
Es sind nun drei Mono-oxy-hydrozimmtsäuren, die drei Hydrocumarsäuren, in der Literatur bekannt und beschrieben:

1. o- Hydrocumarsäure
= Melilotsäure



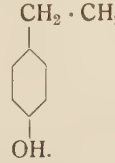
Smp. = 82°.

2. m-Hydrocumarsäure



Smp. = 111°.

3. p-Hydrocumarsäure



Smp. = 129°

Der Schmelzpunkt 128° meines Elektrolysenproduktes deutet auf die p-Hydrocumarsäure, die zuerst von *Hlasiwetz* [1]) durch Reduktion von p-Cumarsäure mittelst Natriumamalgam, und später von *Buchanan* und *Glaser* [2]) aus p-Aminohydrozimmtsäure mit salpetriger Säure dargestellt worden ist. Bedeutung erlangte die p-Hydrocumarsäure in der physiologischen und biologischen

[1]) A. *142*. 358 (1867).
[2]) Zeitschr. für Chemie *1869*, 193.

Chemie, seit es *Baumann* [1]) gelang, sie neben anderen Abbauprodukten der Eiweißstoffe im normalen menschlichen Harn nachzuweisen. Sie wurde auch im Eiter einer jauchigen Peritonitis und bei der Fäulnis von Fleisch oder Tyrosin nachgewiesen. [2])

Während die früheren Forscher, die die Säure aus Wasser umkrystallisierten, den Schmelzpunkt zu 125° angeben, fand ihn *Baumann* (l. c.), der den Körper aus Chloroform umkrystallisierte, bei 129°. Auch gibt dieser Forscher im Gegensatz zu *Hlasiwetz* (l. c.) und *Glaser, Buchanan* (l. c.) an, daß p-Hydrocumarsäure alkalische Kupferlösung nicht reduziere.

Ich habe die Angaben *E. Baumanns* hinsichtlich der Reduktion von *Fehling*'scher Lösung und hinsichtlich des Schmelzpunktes einer aus Chloroform umkrysallisierten Säure bestätigt gefunden, muß aber zugleich feststellen, daß eine aus Wasser umkrystallisierte Säure in der Tat nicht höher schmilzt als 125°.

Die p-Hydrocumarsäure zeigt wie alle im Benzolkern nur einfach hydroxylierten Produkte mit *Millon*'schem Reagens [3]) die *Plugg*'sche Phenolreaktion [4]). Auch die elektrochemisch dargestellte Säure gab die Reaktion prächtig.

Der Geruch einer noch nicht vollkommen reinen Säure ist auch in sehr großer Verdünnung unangenehm süßlich und penetrant und haftet den Kleidern oft tagelang an.

Ich stellte nach *E. Baumann's* Angaben aus elektrochemisch gewonnener Säure das in schwerlöslichen, grünen Prismen auskrystallisierende Kupfersalz der p-Hydrocumarsäure dar.

Zur weiteren Identifizierung der elektrolytisch gewonnenen p-Hydrocumarsäure wurde nach *Stöhr* [5]) die *Di-nitro-p-hydrocumarsäure* dargestellt.

$$p\text{-}OH \cdot (NO_2)_2 \cdot C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

Ein Teil elektrolytisch gewonnener p-Hydrocumarsäure wird mit 10 Teilen Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4 bei gewöhnlicher Temperatur vermischt. Die Temperatur muß während der Reaktion niedrig bleiben. Nach beendetem Eintragen erstarrt die Flüssigkeit zu einem gelben Krystallbrei, der aus der etwa hundertfachen Menge heißem Wasser umkrystallisiert wird. Dabei erhält man schöne, lange, kammförmig gezähnte, gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 137,5°.

Eine Elementaranalyse lieferte folgende Werte:

0,2321 gr. Substanz gaben 0,3583 gr. CO_2 und 0,0647 gr. H_2O.
0,1180 gr. Substanz gaben bei t = 16° und 742 mm 11,21 cm^3 N_2.

$C_9H_8O_7N_2$ Ber. C = 42,18 % H = 3,14 % N = 10,94 %
Gef. C = 42,11 % H = 3,12 % N = 10,96 %

---

1) Zeitschr. für physiologische Chemie *4*. 300 (1880).
2) E. und H. Salkowski B. *13*, 190 (1880).
3) *Millon's* Reagens ist salpetrige Säure enthaltendes Hg $(NO_3)_2$.
4) Zeitschr. f. analytische Chemie *178*. 1872.
5) A. *225*, 63 (1884).

Als richtige Phenolsäure muß die p-Hydrocumarsäure auch ein Acetyl- und ein Benzoyl-Produkt liefern. Angaben darüber sind in der Literatur nicht zu finden. Ich habe beide Körper dargestellt und die Versuchsbedingungen dazu ausprobiert.

1. p-Acetyl-hydrocumarsäure.

Ein Teil p-Hydrocumarsäure wird mit zwei Teilen Essigsäureanhydrid und zwei bis drei Tropfen konzentrierter Schwefelsäure vermischt und etwa 15 Min. am Rückflußkühler gelinde gekocht. Das Reaktionsgemisch wird rasch braun; man läßt es nach beendigter Reaktion unter kräftigem Rühren auf kleine Eisstückchen träufeln. Nach dem Abfiltrieren, Trocknen und Umkrystallisieren aus Alkohol zeigt das entstandene Acetylprodukt

$$p\text{-}CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

einen Schmelzpunkt von 91°. Eine Elementaranalyse des Körpers lieferte folgende Werte :

0,1820 gr. Substanz ergaben 0,4189 gr. CO_2 und 0,0941 gr. H_2O.

$C_{11}H_{12}O_4$ Ber. C = 63,44 % und H = 5,81 %
Gef. C = 63,15 % und H = 5,82 %

2. p-Benzoyl-hydrocumarsäure.

2 gr Hydrocumarsäure wurden mit doppelnormaler Natronlauge und Benzoylchlorid tüchtig geschüttelt. Das Benzoylchlorid wird in kleinen Portionen solange zugegeben, bis der Säure-chlorid-Geruch nicht mehr verschwindet. Das schön weiß ausgefallene Reaktionsprodukt zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 159°. In Wasser ist der Körper nicht, in organischen Solventien dagegen leicht löslich.

Eine Elementaranalyse der im Vacuumexsikkator getrockneten Substanz ergab :

0,1260 gr. Substanz gaben 0,3275 gr. CO_2 und 0,0610 gr. H_2O.

Für $C_{16}H_{14}O_4$ Ber. C = 71,09 % und H = 5,22 %
Gef. C = 70,90 % und H = 5,40 %

Aus beiden Körpern erhielt ich durch Verseifen wieder die Ausgangsmaterialien zurück.

Mein Wunsch, die elektrolytisch gewonnene p-Hydrocumarsäure mit synthetisch erhaltener p-Hydrocumarsäure zu vergleichen, wurde immer lebhafter, zumal ich auch die beiden oben erwähnten Acylderivate zum Zwecke des Vergleichs aus synthetischer p-Hydrocumarsäure darstellen wollte.

Synthesische Darstellung der p-Hydrocumarsäure.

Es sind verschiedene Darstellungsmethoden schon in der älteren Literatur beschrieben. Ausgangsmaterial für alle diese Synthesen ist die p-Nitrozimmtsäure, die ich nach den Angaben von *Beilstein* und *Kuhlberg* [1]) herstellte.

[1]) A. *168*, 126 (1872).

Die Reduktion zur p-Amidozimmtsäure geschah zuerst nach den Angaben von *Tiemann* [1]) oder besser nach *Gabriel* [2]). Diese Aminosäure ist äußerst leicht zersetzlich.

Nach dem Diazotieren nach Gabriel [3]) und Verkochen mit nachfolgender Reduktion nach Hlasiwetz [4]) blieb indeß kaum Substanz genug zu einem Schmelzpunkt.

Eine von *Stöhr* [5]) beschriebene Methode führt etwas rascher und besser zum Ziel.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung von p-Hydrocumarsäure wurde der nach obigen Angaben gewonnene p-Nitrozimmtsäureäthylester verwendet. Dieser Ester wird am besten in Portionen von 30—40 gr. in einem geräumigen Kolben in etwa der dreifachen Menge Alkohol suspendiert und mit Zinkstaub und Salzsäure reduziert. Man gibt letztere beiden abwechselnd nach und nach zu und mäßigt die Heftigkeit der Reaktion wenig oder gar nicht. Bei Unterdrückung von Wärmeentwicklung würde nämlich nur die Nitrogruppe reduziert, während die Seitenkette der Zimmtsäure intakt bliebe. Um in der letzteren Wasserstoffaddition zu veranlassen, um die Aminozimmtsäure in die Aminohydrozimmtsäure überzuführen, ist es geboten, den Reduktionsprozeß unter freier Entfaltung der entwickelten Wärme möglichst rasch verlaufen zu lassen. Ist der p-Nitrozimmtsäureäthylester in Lösung gegangen, und das Doppelte der berechneten Menge Zink eingetragen nebst der entsprechenden Menge Salzsäure, so lasse man noch etwa 24 Std. stehen. Jetzt filtriert man vom unangegriffenen Zink ab, neutralisiert möglichst vollständig mit Natriumkarbonat und fällt schließlich mittelst essigsaurem Natrium das Zinkdoppelsalz der p-Amidohydrozimmtsäure aus.

Zur Ueberführung der Amino- in die Hydroxyl-gruppe über die Diazoverbindung ist es nicht nötig, die p-Aminohydrozimmtsäure zu isolieren, sondern man verwendet direkt das Zinkdoppelsalz, das man in Mengen von 10—12 gr. in verdünnter Schwefelsäure löst, worin es schwerer löslich ist, als in verdünnter Salzsäure; dann verdünnt man noch mit etwas Wasser und setzt die berechnete Menge Natriumnitrit in Wasser gelöst langsam zu. Nach möglichster Entfernung der freien salpetrigen Säure mittelst Durchleiten von Luft erwärmt man zuerst vorsichtig auf dem Wasserbad, bis die Stickstoffentwicklung beginnt. Wird die Gasentwicklung schwächer, so führt man die Reaktion auf freiem Feuer zu Ende. Auf diese Weise wird die Harzbildung ganz vermieden. Am Schluß wird die Schwefelsäurelösung eingedampft und mit Aether ausgezogen und die Säure aus Wasser umkrystallisiert.

---

1) B. *15*, 2060 (1882).
2) B. *15*, 2299 (1882).
3) B. *15*, 2300 (1882).
4) A. *142*, 358 (1867).
5) A. 225, 60 (1884).

Eine Probe der synthetisch dargestellten p-Hydrocumarsäure vom Schmelzpunkt 124°, vermischt mit einer Probe der elektrolytisch gewonnenen Oxysäure vom Schmelzpunkt 128°, ergab einen Mischschmelzpunkt von 126°, also eine ganz unbedeutende Depression.

Aber die eben beschriebene Synthese ist der äußerst zersetzlichen Zwischenprodukte wegen zur Darstellung größerer Mengen von p-Hydrocumarsäure nicht recht geeignet.

Nun beschreibt aber *Schiff* [1]), ausgehend von dem bei den Physiologen wegen seiner Diabetes erzeugenden Wirkung berühmten Phlorizin, eine bequeme Darstellungsmethode von Phloretinsäure, die ja bekanntlich nach den Forschungen von *J. Bougault* [2]) identisch ist mit p-Hydrocumarsäure.

Phlorizin, dem man nach neueren Forschungen die empirische Formel $C_{21}H_{24}O_{10}$ gibt, läßt sich nach zwei Richtungen spalten; mit verdünnter Säure erhitzt, liefert es, wie schon *Stas* [3]) erkannt hat, die Spaltprodukte Traubenzucker und Phloretin, das weiterhin durch Alkalien in Phloretinsäure und Phloroglucin zerlegt wird. Nach *M. Cremer* und *R. W. Seuffert* [4]) läßt sich Phloridzin mitelst alkalischer Hydrolyse auch direkt in Phloretinsäure und das Glucosid des Phloroglucins, das Phlorin, spalten.

Für die Darstellung der Phloretinsäure führen die älteren Angaben, die ich folgen lasse, aber am raschesten zum Ziel.

24 gr. käufliches Phloridzin werden in 400 gr. fast kochendem Wasser gelöst und 50 gr. 20 % heiße Schwefelsäure hinzugefügt und das Ganze zum Sieden erhitzt. Nach wenigen Minuten gesteht Alles zu einem Krystallbrei von Phloretin. Nach dem Erkalten lassen wird abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute beträgt 14 gr. Der Körper schmilzt bei 253° unter Zersetzung.

Je 20 gr. Phloretin werden mit 150 cm³ Kalilauge (d = 1,2) drei Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Nach der Verseifung, die nach dem Schema

$$C_6H_2(OH)_3 - \begin{vmatrix} CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH \\ H \quad | \quad OH \end{vmatrix}$$

verläuft, läßt man erkalten, und neutralisiert genau mit Schwefelsäure. Dann fügt man einen geringen Ueberschuß von Natriumbikarbonat hinzu, und zieht durch viermaliges Schütteln mit der gleichen Menge Aether das Phloroglucin aus. Das reichlich abgeschiedene Kaliumsulfat bleibt in der Lösung. Nach dem Abdestillieren des Aethers bleibt ein dunkelrotes Oel zurück, aus dem über Nacht große Prismen von Phloretinsäure auskrystallisieren. Man destilliert aber das rote Oel am besten im Vacuum über und krystallisiert das Destillat aus Wasser um. Der Schmelzpunkt bleibt auf 128°, und ein Mischschmelzpunkt von dieser Säure

[1]) A. *172*. 356 (1874).
[2]) C. r. *131*. 42 (1900); C. *1900*. II. 328.
[3]) A. *80*. 192 (1839).
[4]) B. *45*. 2568 (1912).

mit elektrolytisch gewonnener p-Hydrocumarsäure ergab keine Depression.

Das mit Phloretinsäure dargestellte Acetyl- und Benzoyl-produkt zeigte vollkommene Uebereinstimmung der Eigenschaften mit dem Acetyl- und Benzoyl-derivat der elektrolytisch gewonnenen p-Hydrocumarsäure.

Neben der eben besprochenen p-Hydrocumarsäure ist bei der elektrochemischen Oxydation der Hydrozimmtsäure noch eine weitere Oxysäure entstanden. Ihre Aufklärung lasse ich aber erst weiter unten mit den bei der elektrochemischen Oxydation mit Diaphragma entstandenen Elektrolysenprodukten folgen, da sie bei der Oxydation ohne Diaphragma nur in untergeordneten Mengen entsteht.

IV. Die Harze.

Jeweilen etwa 30 % der Oxydationsprodukte lassen sich aus einem auf 250° erhitzten Oelbade nicht mehr überdestillieren. Auch Versuche, diese Harze aus einem Salpeterbade bei einer Temperatur von 400° und bei einem Druck von 11 mm überzudestillieren, schlugen fehl. Der Kolbenrückstand ist eine dunkle, verkohlte, spröde Masse geworden, die sich weder in einem organischen Lösungsmittel noch in starken Mineralsäuren lösen läßt. In Alkalien jedoch ist der Rückstand restlos löslich, ein Zeichen dafür, daß noch saure Bestandteile vorhanden sind. Ein Ausfällen der Säure mit nachfolgendem Destillieren blieb aber gleichfalls erfolglos.

Ich glaubte anfänglich, die allzu hohe Temperatur sei allein an der Zersetzung schuld, da ja auch bei der Destillation reiner Oxysäure Zersetzung eintritt und harzige Rückstände bleiben; deshalb sammelte ich bei mehreren Versuchen das beim Ansäuern der alkalischen Lösung ausfallende schwarze, klebrige Harz und kochte es mit Wasser aus, um die darin eingeschlossene Hydrozimmtsäure und Hydrocumarsäure zu entfernen. Den Rückstand destillierte ich im Vacuum, konnte aber wiederum kein Destillat fassen.

So ist man gezwungen, anzunehmen, daß bei der elektrochemischen Oxydation von Hydrozimmtsäure höher hydroxylierte oder zwei- bis dreikernige Oxydationsprodukte entstehen, die äußerst empfindlich sind und eine Destillation bei diesen Temperaturen nicht ertragen, ohne sich partiell zu zersetzen.

V. Aufarbeitung des wässrigen Teiles.

Um Oxydations- oder Abbauprodukte, die in Aether schwer oder gar nicht löslich sind, zu fassen, wurde der erschöpfend ausgeätherte Elektrolyt weiter untersucht. War doch anzunehmen, daß neben Chinon auch seine Abbauprodukte, Fumar- respektive Bernsteinsäure, die beide in Aether nur schwer löslich sind, zu isolieren seien.

Aus dem erschöpfend ausgeätherten Elektrolyten wird die Schwefelsäure durch Fällen mit Baryumchlorid herausgeschafft

und das Filtrat im Vacuum auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Ein wägbarer Rückstand bleibt nicht. Das Baryumsulfat, in dem ja auch die schwer löslichen Baryumsalze der Fumar- respektive Bernsteinsäure eingeschlossen sein konnten, wurde mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und die in Freiheit gesetzte organische Säure in Aether aufgenommen. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels bleibt ein Körper zurück, der nach dem Umkrystallisieren aus Wasser einen Schmelzpunkt von 181° zeigt. Es ist Bernsteinsäure.

B. Versuche mit Diaphragma.

Die mit Diaphragma durchgeführten Elektrolysen wurden unter denselben Bedingungen wie die früheren vorgenommen. Die Konzentration der Schwefelsäure war für den Anodenraum normal, für den Kathodenraum doppeltnormal. Von Zeit zu Zeit muß aber der Kathodenraum mit neuer Schwefelsäure beschickt werden, der Abwanderung der Sulfationen wegen, ansonst die Stromdichte auf ein Minimum herabsinkt.

Aufarbeitung der Elektrolysen.

Auch hier wurde in derselben Weise wie bei den Elektrolysen ohne Diaphragma vorgegangen. Nachdem sich der Elektrolyt abgekühlt hat, wird er sodaalkalisch gemacht und die entstandenen indifferenten Körper werden erschöpfend ausgeäthert. Nach dem Trocknen wird das Lösungsmittel abgedampft und die entstandenen Produkte im Vacuum überdestilliert respektive sublimiert. Wie zu erwarten war, ist kein Chinhydron, sondern nur reines *Chinon* entstanden. Das nach Acetophenon riechende Oel konnte auch hier wieder deutlich festgestellt werden, leider mußte eine Identifizierung aus Mangel an Substanz unterbleiben.

Nach dem Ansäuern des Elektrolyten werden die sauern Bestandteile mit Aether ausgezogen und das Extrakt fraktioniert im Vacuum destilliert. Auch hier konnten drei Fraktionen deutlich unterschieden werden.

I. Fraktion.

Die in größeren Mengen entstandene Fettsäure wird bei normalem Druck zwischen 80° und 125° überdestilliert und nach zweimaligem Uebertreiben mit Wasserdampf nach dem Neutralisieren als Silbersalz gefällt und analysiert. Auch hier ist bei der anodischen Oxydation die Seitenkette als *Propionsäure* abgespalten worden.

II. Fraktion.

Bei 157° unter 11 mm Druck destilliert die unangegriffene Hydrozimmtsäure über.

III. Fraktion.

Die zwischen 180°—225° übergehende Fraktion konnte durch nochmaliges Destillieren auf 210°—225° eingeengt werden. Dabei bleibt ein harziger Rückstand, was darauf deutet, daß sich das ent-

standene Oxydationsprodukt in erheblichem Maße zersetzt. Ein Rohschmelzpunkt des Körpers, der auf Lakmus sauer reagiert, lag bei 148°. Um das Produkt gänzlich von der verunreinigenden Hydrozimmtsäure zu trennen, wird das Gemisch dreimal mit Schwefelkohlenstoff, in dem die neue Säure so gut wie unlöslich ist, ausgekocht. Der Schmelzpunkt ist auf 159° gestiegen. Dem Stoff haftet aber noch p-Hydrocumarsäure an, die bei der Elektrolyse ebenfalls wieder — aber diesmal nur in geringer Menge — entstanden ist. Um die beiden Säuren zu trennen, wurde das Gemisch mehrere Male aus Wasser, in dem die neue Säure schwerer löslich ist als die p-Hydrocumarsäure, umkrystallisiert. Ein längeres Kochen ist aber zu vermeiden, da sonst Bräunung d. h. Zersetzung eintritt. Die aus Wasser umkrystallisierten, über Schwefelsäure getrockneten schön ausgebildeten Krystallblättchen zeigen einen Schmelzpunkt von 162°—163°.

Elementaranalysen ergaben aber in ihren Resultaten keine Uebereinstimmung, ein Zeichen dafür, daß der Körper ein Gemisch sein muß. Ich habe versucht, die Bestandteile durch fraktionierte Krystallisation aus absolutem Benzol oder Chloroform, in welchen Lösungsmitteln das Gemisch nur schwer löslich ist, zu trennen. Auch diese Methode führte nicht zum Ziel. Die Bestandteile dieses Gemisches zeigen auffallenderweise in verschiedenen Lösungsmitteln die gleiche Löslichkeit.

Zur Molekulargewichtsbestimmung war die Methode von *Beckmann* unbrauchbar, da der Körper in Benzol zu schwer löslich ist. Wasser als Lösungsmittel konnte, da der Körper eine Säure ist, nicht zu einer Bestimmung verwendet werden.

Nach der Molekulargewichtsbestimmungsmethode von *K. Rast* [1]) erhielt ich Werte, die um 300 herum liegen, also auf ein Gemisch aus ein- und mehrkernigen Produkten schließen lassen. Die erste Bestimmung ergab ein Molekulargewicht M = 286 und die zweite Bestimmung M = 270. Da der Körper eine Säure ist, so wären zu hohe Molekulargewichte auch durch Association zu erklären.

Quantitative Versuche.

Den anodischen Oxydationsverlauf der Hydrozimmtsäure auch in quantitativer Hinsicht zu ergründen, war schwierig. Die folgenden Zahlen und Tabellen können nur ein approximatives Bild geben, da keine andere Trennungsmöglichkeit der Produkte als die Destillation im Vacuum in Frage kam. Beim Destillieren gehen aber erhebliche Mengen der p-Hydrocumarsäure verloren. Auch die Angaben über die Fettsäure sind ungenau, weil das Aetherextrakt nie völlig getrocknet werden konnte.

Da erfahrungsgemäß das Aufarbeiten von 0,1 Mol-Versuchen beim Destillieren relativ große Verluste gab, so habe ich jeweilen mehrere unter denselben Bedingungen erhaltene Versuche zusammen aufgearbeitet.

[1]) **B.** *55.* I. 1051 (1922).

Bei einer Versuchsserie waren die Bedingungen folgende:

Hydrozimmtsäure angewandt: $5 \times 0{,}1$ Mol $= 15$ gr
Stromdichte an der Anode: 0,0048 Amp./cm²
Strommenge: 1,5 Amp. 16 Std. = 1440 Amp. Min. = 9 Farad/Mol
Elektrolyt: 400 cm³ n-Schwefelsäure.

Angewandte Substanz	Aetherextrakt		Zurückgew. Hydrozimmts.	Verbrauchte Hydroz.	p-Hydrocumarsäure		Fettsäure		Harz	
gr.	gr.	%	gr.	gr.	gr.	%	gr.	%	gr.	%
5×15=75	62	82,6	47,6	14,4	4,4	30,7	0,5	3,5	8,3	57,6
5×15=75	60	80,0	47,0	13,0	3,8	29,3	0,6	4,6	7,2	55,4

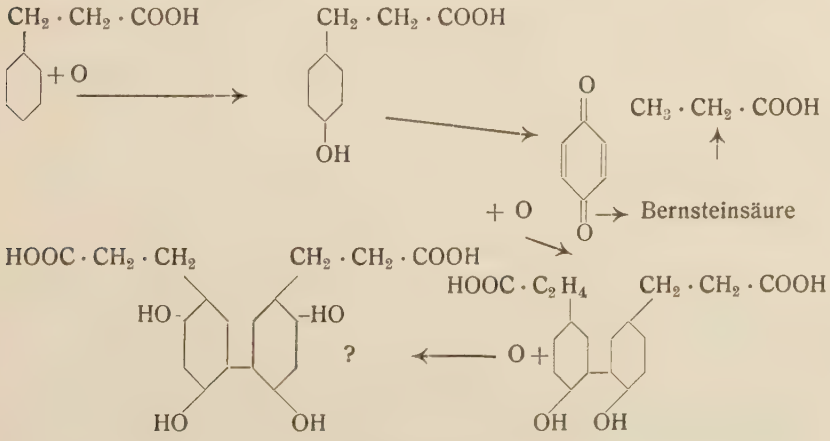
Bei den zwei folgenden Versuchen waren die Bedingungen

	Versuch a	Versuch b
Angewandte Substanz:	40,0 gr Hydroz.	30,0 gr = 0,2 Mol
Stromdichte an der Anode:	0,007 Amp./cm²	0,033 Amp./cm²
Strommenge:	9 Farad/Mol	10 Farad/Mol
Elektrolyt:	400 cm³n-Schwefels.	400 cm³n-Schwefels.
Badtemperatur:	30°	60°

Angewandte Substanz	Extrakt		Zurückgew. Hydroz.	p-Hydrocumarsäure		Fettsäure		Harz	
gr.	gr.	%	gr.	gr.	%	gr.	%	gr.	%
a) 40,0	32,0	80	11,0	3,4	30,9	2,2	20	4,4	40
b) 30,0	23,9	97,6	15,4	8,5	55,2	2,0	12,9	3,5	22,7

Aus dieser Tabelle müssen wir folgern, daß bei zunehmender Stromdichte an der Anode die Harzbildung vermindert wird auf Kosten einer besseren Ausbeute an p-Hydrocumarsäure. Mit erhöhter Stromdichte Hand in Hand geht aber auch die Bildung von Fettsäure und Chinon, d. h. ein molekularer Abbau, vor sich.

Den ganzen Oxydationsverlauf könnte man etwa folgendermaßen interpretieren:



undest. Harze?

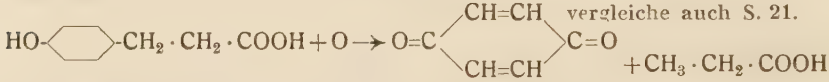
KAPITEL III.

Elektrochemische Oxydation von p-Hydrocumarsäure an Bleidioxydanode in schwefelsaurer Lösung.

Angewandte Substanz:	0,03 Mol = 5 gr p-Hydrocumarsäure
Strommenge:	9 Farad pro Mol
Stromdichte:	0,033 Amp./cm²
Elektrolyt:	70 cm³ n-Schwefelsäure.

Die Elektrolysen wurden in der gleichen Weise durchgeführt und nachher aufgearbeitet wie die früheren Versuche.

Auch hier wurden Benzochinon und Propionsäure als Oxydations- respektive Abbauprodukte nachgewiesen. Die Seitenkette wird also nicht aus Hydrozimmtsäure, sondern aus ihrem ersten Oxydationsprodukt, der p-Hydrocumarsäure abgespalten; d. h. die auf S. 11 gegebene Gleichung ist zu verbessern im Sinne folgenden Schema's:



vergleiche auch S. 21.

Neben der unangegriffenen p-Hydrocumarsäure konnte auch hier die bei 162°—164° schmelzende Säure nachgewiesen werden.

Da das Gemisch aber nicht getrennt werden konnte, so mußte die Aufklärung der Struktur des zweiten Oxydationsproduktes einstweilen unterbleiben.

KAPITEL IV.

Weitere Versuche zur Durchführung einer Kolbe'schen Reaktion.

A. *Versuche mit dem Kaliumsalz der Hydrocumarsäure.*

Die Tatsache, daß die Hydrozimmtsäure durch anodische Oxydation zur p-Hydrocumarsäure oxydiert wird, daß sich also der Kohlenwasserstoffrest

$$OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2-$$

dem elektrolytisch erzeugten Sauerstoff gegenüber etwas widerstandsfähiger erweist als der Hydrozimmtsäurerest

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2-$$

gab eine gewisse Hoffnung auf Verwirklichung der *Kolbe*'schen Kohlenwasserstoffsynthese bei dieser aromatischen Säure. Wie bei der Hydrozimmtsäure, so lag es auch bei der p-Hydrocumarsäure auf der Hand, sich durch Kohlendioxydmessungen zu überzeugen, ob überhaupt der *Kolbe*'schen oder der *Hofer-Moest*'schen Reaktion entsprechende Kohlendioxydmengen entstehen, und wenn ja, an Hand der Messungen die Reaktion zu erklären.

Um den besten *Kolbe*'schen Reaktionsbedingungen möglichst nahe zu kommen, mußte auch wieder ein leicht lösliches Salz verwandt werden. Ich wählte das Kaliumsalz der p-Hydrocumarsäure, von dem man bequem noch eine Normallösung herstellen kann. Das Salz wurde folgendermaßen gewonnen:

Eine wässrige Lösung der frisch destillierten, aus Wasser umkrystallisierten p-Hydrocumarsäure wird mit reinem Kaliumhydroxyd neutralisiert und die Lösung eingedunstet. Das ausfallende Kaliumsalz wird nochmals aus Wasser umkrystallisiert und an der Luft getrocknet. Es enthält kein Krystallwasser. Eine Kaliumbestimmung ergab folgenden Wert: 0,2958 gr eines bei 100° getrockneten Salzes ergaben 0,1265 gr K_2SO_4.

Für $C_9H_9O_3K$ Ber. K = 19,19 %
Gef. K = 19,15 %

Mit diesem Kaliumsalz wurden nun die nämlichen Versuche wie mit dem hydrozimmtsauren Kalium durchgeführt. Die Apparatur ließ sich etwas vereinfachen, indem ich den eingebauten Rührer diesmal fehlen ließ. Ich hoffte mit langsamem Luftdurchsaugen dieselbe Wirkung zu erzielen.

Ueber den möglichen Verlauf der Reaktion und auch über die anzuwendende Strommenge geben die vier folgenden Gleichungen, nach denen eine elektrolytische Synthese verläuft, Aufschluß.

I. Bildung eines gesättigten Kohlenwasserstoffes.

$$2\,OH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH + O + 2\,Farad = \begin{matrix} OH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ | \\ OH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix} + 2\,CO_2 + H_2O$$

II. Bildung eines Alkohols.

$$OH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH + O + 2\,Farad = OH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH + CO_2$$

III. Bildung eines Esters.

$$2\,OH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH + O + 2\,Farad = OH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH + CO_2$$

IV. Bildung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes.

$$OH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH + O + 2\,F = OH\cdot C_6H_4\cdot CH = CH_2 + CO_2 + H_2O$$

I. 1 Mol braucht 1 Farad und gibt 1 CO_2
II. 1 Mol „ 2 Farad „ „ 1 CO_2
III. 1 Mol „ 1 Farad „ „ $^1/_2$ CO_2
IV. 1 Mol „ 2 Farad „ „ 1 CO_2

Elektrolysen.

Angewandte Substanz: 0,01 Mol = 2,0421 gr K-salz
„ Strommenge: ungefähr 1 Farad/Mol
„ Stromdichte an der Anode im Mittel = 0,24 Amp./cm²
Gefundene CO_2-Menge: 0,0152 gr
„ Cu-Menge: 0,3990 gr
Demnach berechnet 1,21 gr CO_2 pro Mol.

Das entspräche, bezogen auf Gleichung I, einer Ausbeute an CO_2 von 2,8 %, bezogen auf Gleichung III einer Ausbeute von 5,6 %.

Beobachtungen während der Elektrolyse: Die Temperatur des Elektrolyten, die am Anfang ungefähr 0^0 beträgt, nimmt nach der ersten Minute rapid zu, was an dem Ansteigen der Stromdichte zu konstatieren ist. Damit im Zusammenhang steht auch das stetige Dunklerwerden des Elektrolyten. Beim Ansäuern fällt eine dunkle, harzige Schmiere aus, die nichts anderes ist, als unangegriffene p-Hydrocumarsäure, vermischt mit ihren Oxydationsprodukten.

Bei einer zweiten Elektrolyse blieben die Versuchsbedingungen ungefähr dieselben. Das Resultat und die Beobachtungen waren ähnlich.

Gefunden CO_2-Menge: 0,0585 gr
„ Cu-Menge: 1,1562 gr

das entspricht 1,608 pro Mol

Ausbeute ist 3,6 % an CO_2

Die Platinanode, die sich bei solchen Stromdichten viel zu stark erwärmt, muß gekühlt werden, sonst fehlen die Versuchsbedingungen für eine *Kolbe*'sche Reaktion. Durch Ersetzen dieser Anode durch ein U-förmig gebogenes, dünnes Platinröhrchen, durch das ein starker, eisgekühlter Wasserstrom gesogen wird, wurde dem Uebelstand abgeholfen. In der Tat waren die Resultate bei einer dritten Elektrolyse, bei der ich sonst dieselben Versuchsbedingungen wie früher wählte, etwas besser; auch glaubte ich beim Ausfällen der unangegriffenen Oxysäure eine schwächere Dunkelfärbung und eine weniger starke Verschmierung zu beobachten.

Die gefundene CO_2-Menge von 0,1635 gr und
„ „ Cu-Menge „ 1,2280 gr entspricht
4,23 gr pro Mol/Farad,

das wäre *9,61 %* *Ausbeute an* CO_2 nach Gleichung I und nach Gleichung III sogar *19,22 %*. Weitere Versuche ergaben ähnliche Resultate.

Aufarbeitung der Elektrolysen.

Bei der Aufarbeitung der Elektrolysen richtete ich mein Augenmerk hauptsächlich auf die indifferenten Körper, die ja bei einer *Kolbe*'schen Reaktion entstanden sein müssen. Zu diesem Zwecke machte ich die saure Lösung schwach sodaalkalisch und ätherte ein paarmal aus. Aber nach dem Abdampfen des Aethers blieb nichts zurück. Ich hoffte einem eventuell entstandenen Ester oder Oxykörper weniger zu schaden, indem ich die sauren Bestandteile des Elektrolyten durch Baryumkarbonataufschlemmung band und dann ausätherte. Auf diese Weise isolierte ich eine Spur eines weißen Körpers, der erst nach vierzehntägigem Stehen in feinen, weißen Nädelchen auskrystallisierte, die aber in der Hauptsache p-Hydrocumarsäure waren. Beim Aufarbeiten der sauren Bestandteile des Elektrolyten war nichts anderes als unverbrauchte Oxysäure zu isolieren. Die höher siedenden Körper verkohlten.

Um bei weiteren Versuchen nicht immer große Verluste durch Verharzen des Ausgangsmaterial zu haben, ersetzte ich die so sehr empfindliche Oxygruppe durch die viel beständigere Methoxygruppe, und hoffte dadurch ein saubereres Arbeiten zu ermöglichen.

B. *Versuche mit dem Kaliumsalz der p-Methoxyhydrocumarsäure.*

Am besten wird die genannte Methyläthersäure der p-Hydrocumarsäure aus Anisaldehyd über die p-Methoxycumarsäure hergestellt. Die Methode zur Darstellung von Methoxy-p-cumarsäure von *Eigel* [1]) ist aber veraltet. Ich habe die neuere Zimmtsäuredarstellungsmethode von *Perkin-Fittig* auch auf diese Säure angewandt und befriedigende Ausbeuten erhalten.

20 gr Anisaldehyd und 30 gr Essigsäureanhydrid, beide frisch destilliert, und 10 gr pulverisiertes, wasserfreies Natriumacetat werden in einem Kolben, welcher mit einem weiten, etwa 60 cm langen Steigrohr verbunden ist, 18—20 Stunden lang in einem Oelbad auf 180° erhitzt . Am oberen Ende des Steigrohres befindet sich ein Chlorcalciumrohr, um Eintritt von Feuchtigkeit zu vermeiden. Nach beendeter Reaktion gießt man den Inhalt des Kolbens in einen geräumigeren, spült mit Wasser nach und destilliert den überschüssigen Anisaldehyd mit Wasserdampf ab. Man wendet dabei soviel Wasser an, daß die entstandene p-Methoxycumarsäure bis auf einen kleinen Rest in Lösung geht. Am Schluß gibt man ein wenig gereinigte Tierkohle zu und kocht noch ein paar Minuten, filtriert heiß ab und läßt ruhig erkalten, wobei die p-Methoxycumarsäure schön weiß ausfällt. Sie zeigt ohne weiteres Umkrystallisieren den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt von 171°.

Die Reduktion zu p-Methoxyhydrocumarsäure gelingt zwar auf die bekannte Weise mit Natriumamalgam, aber lange nicht so rasch und in so guter Ausbeute wie bei der Hydrozimmtsäure. Nach zweimaligem Umkrystallisieren zeigt die hydrierte Säure den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt von 101°. Sie ist weit beständiger als die p-Hydrocumarsäure. Sie läßt sich z. B. unzersetzt destillieren, ist aber weniger leicht löslich in Wasser als die letztere, was auch hinsichtlich ihrer Alkalisalze zu bemerken ist.

Von dem zur Elektrolyse angewandten Kaliumsalz, das durch Neutralisieren von p-Methoxy-hydrocumarsäure mit Kaliumhydroxyd leicht rein darzustellen ist, läßt sich bei gewöhnlicher Temperatur gerade noch eine Normallösung herstellen. Die Analyse des Salzes ergab, nachdem kein Krystallwasser gefunden worden war: 0,2540 gr des über Schwefelsäure getrockneten Salzes lieferten 0,1009 gr K_2SO_4.

Für $C_{10}H_{11}O_3K$ Ber. K = 17,91 %
Gef. K = 17,83 %

Die Erfahrungen der letztbeschriebenen Versuche mit p-Hydrocumarsäure wurden ausgenützt: Tüchtiges Kühlen und nicht zu lange Elektrolysen.

[1]) B. *20.* 2530 (1887).

Da die Leitfähigkeit des p-methoxy-hydrocumarsauren Kaliums geringer ist, als diejenige des p-hydrocumarsauren, so suchte ich durch Anwendung höherer Spannung die zu einer *Kolbe*'schen Reaktion erforderliche Stromdichte zu erzielen.

Die Messungen ergaben :

I.	1,95 gr	CO_2	pro	Mol/Farad	entspricht	4,45 % Ausbeute
II.	2,59 gr	„	„	„	„	5,9 % „
III.	3,20 gr	„	„	„	„	7,27 % „
IV.	3,35 gr	„	„	„	„	7,62 % „
V.	4,59 gr	„	„	„	„	11,4 % „

Weitere Versuche ergaben ähnliche Resultate.

Aufarbeitung der Elektrolysen.

Auch hier interessierte mich die eventuelle Bildung indifferenter Körper wie Kohlenwasserstoffe, Ester oder Alkohole, die nach den Gleichungen I—IV entstanden sein könnten, am meisten.

Wie früher wurden die sauren Bestandteile der Elektrolysen mit Bariumkarbonataufschlemmung gebunden und dann der Elektrolyt ausgeäthert. Nach dem Trocknen mit wasserfreiem Kaliumkarbonat, um die letzten sauren Reste zu binden, und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieben aus 20 Elektrolysen kaum 0,5—0,8 gr eines öligen Rückstandes, den ich vergeblich durch häufiges Kratzen mit einem Glasstab krystallin zu erhalten versuchte. Erst nach vierzehntägigem Stehen haben sich am Rande des Oeles winzige Kryställchen abgeschieden, die aber ihrer geringen Menge wegen nicht umkrystallisiert oder sonstwie gereinigt werden konnten. Deshalb lassen auch die Resultate einer mit unreiner Substanz ausgeführten Mikroelementaranalyse keinen sicheren Schluß auf die Konstitution des Körpers zu.

C. *Fortsetzung der Versuche mit hydrozimmtsaurem Kalium.*

Die anfangs beschriebenen Versuche mit dem hydrozimmtsauren Kalium wurden mit den gesammelten Erfahrungen und den eingeführten Neuerungen wiederholt. Kurze Elektrolysen und richtige Außenkühlung sind unbedingt erforderlich. Das Hauptaugenmerk ist aber auf eine gewissenhafte Anodenkühlung zu werfen. Dazu hat sich folgende Anordnung am besten bewährt: Aus einem Stutzen, der mit kleinen Eisstücken beschickt ist, und in den das abfließende Wasser fortwährend wieder zutropft, wird mit einer Wasserstrahlpumpe gekühltes Wasser in möglichst raschem Strome durch die Röhrchenanode gesogen. Eine unterkühlte Kochsalzsole kann ihrer Viskosität wegen nicht rasch genug durch die Anode gesogen werden. Spezifisch leichtere Lösungsmittel als Wasser sind unvorteilhaft, weil das Wasser die größte spezifische Wärme hat.

Die ersten Versuche seien hier tabellarisch zusammengestellt. Die Stromdichte betrug bei allen Versuchen durchschnittlich 1 Amp./cm^2.

Versuch	Amp. Min.	Ausbeute an CO_2/Farad	Ausbeute in % berechnet nach Gl. I.	nach Gl. III.
1.	1,16	16,99	38,63	77,26
2.	4,14	5,03	11,45	22,90
3.	5,52	3,27	7,43	14,86
4.	6,5	3,02	6,93	13,86
5.	25,	4,59	10,04	20,08
6.	28,	4,97	11,3	22,6
7.	89,	4,41	10,0	20,0
8.	153,	4,77	10,08	20,16
9.	176,	3,35	7,6	15,2

Die Tabelle zeigt deutlich, daß nur die Kohlendioxydentwicklung der ersten Minuten einer Kolbe'schen Reaktion zugeschrieben werden kann. Schon nach der sechsten Am.-Minute sinkt die Kohlendioxydentwicklung rasch, indem nun der oxydative Abbau sich nach und nach bemerkbar macht.

Die Aufarbeitung von 10 Elektrolysen ergab nur eine sehr geringe Menge eines indifferenten Körpers, sodaß zur Vermehrung des Materials weitere 50 Elektrolysen durchgeführt wurden.

Aufarbeitung der Elektrolysen.

Der Elektrolyt wird sodaalkalisch gemacht und dann erschöpfend ausgeäthert. Das Extrakt wird 24 Stunden über geglühtem Kaliumkarbonat getrocknet und hierauf das Lösungsmittel abgedampft. Zurück bleibt ein aromatisch riechendes dunkel gefärbtes Oel, das mit schwach alkalischem Wasser in einen Kolben gespühlt und 2 mal mit Wasserdampf übertrieben wird. Das Destillat ist schwach getrübt und man kann Spuren einer Oelschicht bemerken.

Nach dem Ausäthern, Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt etwa 1 gr eines hellgelb gefärbten Oeles zurück. Beim Kochen einer Probe mit gereinigter Tierkohle zwecks Reinigung stellte ich ganz deutlich den spezifischen Geruch des Diphenylbutans fest. Leider erstarrte das Oel *) auch hier nicht krystallinisch, nur kleine Kryställchen, von denen ein Schmelzpunkt nicht ermittelt werden konnte, durchsetzen nach längerem Stehen das Oel. Ich versuchte nun das Ganze aus einem Mikrokölbchen im Vacuum zu destillieren. Zwei Fraktionen sind deutlich festzustellen. Die erste ging bei 120°—140° über, die zweite destillierte bei ungefähr 200°. Trotz äußerster Vorsicht konnte von der zweiten Fraktion nur ein reiner Tropfen aufgefangen werden, mit dem eine Mikroelementaranalyse ausgeführt wurde: 0,003507 gr Substanz gaben 0,011692 gr CO_2 und 0,002416 gr H_2O.

Für $C_{16}H_{18}$ Ber. C = 91,37 % H = 8,62 %
Gef. C = 90,95 % H = 7,70 %

*) Reines Diphenylbutan krystallisiert leicht. Aber schon geringe verunreinigende Beimengungen erschweren, ja verunmöglichen ein Krystallisieren.

Trotz der fehlenden 1,35 % muß aus der Analyse gefolgert werden, daß ein Kohlenwasserstoff vorliegt, und daß somit die *Kolbe'sche Kohlenwasserstoffsynthese* mit dem Alkalisalz einer *fett-aromatischen Säure* gelungen ist.

Der Vakuumsiedepunkt der ersten Fraktion, der bei etwa 120° liegt, gab zur Vermutung Anlaß, daß neben der *Kolbe*'schen auch eine *Hofer-Moest*'sche Reaktion nebenhergehe, daß also neben Diphenylbutan auch der Phenyläthylalkohol entstanden sei.

Eine Elementaranalyse des unreinen Tropfens lieferte folgende Werte: 0,002957 gr Substanz gaben 0,008189 gr CO_2 und 0,002266 gr H_2O.

Für $C_8H_{10}O$ Ber. C = 78,64 % H = 8,25 %
Gef. C = 75,55 % H = 8,57 %

Die zu große Wasserstoffmenge deutet auf eine Verunreinigung mit Wasser, was nicht erstaunlich ist.

Trotzdem die berechneten und die gefundenen Analysenwerte noch weit auseinander liegen, ist doch die Wahrscheinlichkeit sehr groß, daß tatsächlich neben dem Produkt einer *Kolbe*'schen auch das einer *Hofer-Moest*'schen Reaktion vorliegt.

KAPITEL V.

Ueber das Hydrozimmtsäureperoxyd und seine Zersetzung.

A. *Theoretisches.*

Die *Kolbe*'sche Synthese mit der Hydrozimmtsäure ist gelungen. Um nun auch hier die Richtigkeit der von *Fr. Fichter* und *E. Krummenacher* aufgestellten Hypthese über den Verlauf der *Kolbe*'schen Reaktion zu beweisen und zu stützen, versuchte ich auf rein chemischem Wege dieselben Reaktionsprodukte, wie sie die Elektrolyse geliefert hat, zu erhalten.

Bekanntlich nimmt *Fr. Fichter* an, daß bei der Elektrolyse der fettsauren Alkalisalze eine intermediäre Bildung von Peroxyd respektive Persäure mit nachherigem Zerfall zu Kohlenwasserstoff eintritt. Auf die Hydrozimmtsäure übertragen lauten die betreffenden Schemata:

1. **Kolbe'sche Synthese**

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH \\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH \end{matrix} + O + 2\,F. = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COO \\ | \\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COO \end{matrix} + H_2O$$

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COO \\ | \\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COO \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ | \\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix} + 2\,CO_2$$

2. **Hofer-Moest'sche Reaktion**

$$C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH + O + 2\,\text{Farad} = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOOH$$

$$C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOOH = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH + CO_2$$

B. *Experimentelles.*

a. Darstellung des Hydrozimmtsäurechlorids.

Das Hydrozimmtsäurechlorid wurde zuerst von *Hughes* [1]) später von *Taverne* [2]) dargestellt. *Hughes* machte keine näheren Angaben über die Darstellung, und nach der Vorschrift *Tavernes* [3]) ist es mir nicht gelungen, das Säurechlorid zu erhalten. Ich stellte den gewünschten Körper auf folgende sehr einfache Weise dar.

Man gibt einen Teil destillierte Hydrozimmtsäure in einen geräumigen Kolben und läßt darauf zwei Teile frisch dargestelltes Phosphorpentachlorid einwirken. Die Hydrozimmtsäure kommt bald zum Schmelzen. Man schüttelt den Kolben noch ein paarmal um und läßt dann erkalten, nachdem man ein Chorkalziumrohr auf den Kolbenhals gestzt hat. Die bei dieser exothermen Reaktion frei werdende Wärme wird weder durch Kühlung abgeschwächt, noch durch Erwärmen vermehrt. Das flüssige Gemisch wird nun von noch unverbrauchtem Phosphorpentachlorid abgegossen und durch Erhitzen auf 120° das entstandene Phosphoroxychlorid unter gewöhnlichem Druck abdestilliert. Das zurückbleibende Säurechlorid siedet im Vacuum von 13 mm zwischen 117°—119°. Die Ausbeute beträgt 80—83 %.

b. Darstellung des Hydrozimmtsäureperoxydes.

Die von *Stephan Gambarjan* [4]) angegebene Methode zur Darstellung von Benzoperoxyd ist auch für die Darstellung des Hydrozimmtsäureperoxydes brauchbar.

8 gr 40 %iges Natriumperoxyd werden nach dem Pulverisieren mit 75 gr Eiswasser vermischt und zur trüben Lösung 15 gr Hydrozimmtsäurechlorid, das man in wenig Aceton gelöst hat, tropfenweise zugegeben. Man arbeitet zweckmäßig in einem mit einer Eis-Kochsalzmischung gekühlten Stutzen, in dem das Reaktionsgemisch mit einer Turbine tüchtig gerührt werden kann. Erst nach längerem Rühren beginnt aus der milchigen Flüssigkeit das Peroxyd langsam auszufallen und sich durch das Rühren zu Brocken von butterartiger Konsistenz zu ballen. Wenn alles Säurechlorid zugegeben ist, wird noch eine halbe Stunde gerührt und nachher das Peroxyd mit einer Wasserstrahlpumpe rasch abgesaugt. Wird nicht rasch genug gearbeitet und nicht gut gekühlt, so schmilzt das körnige Peroxyd-Wassergemisch infolge seiner Schmelzpunktdepression an der Luft. Die Ausbeute an Peroxyd

[1]) B. *25*, (2) 747.

[2]) Recueil trav. chim. Pays-Bas *16* 39 Anm. (1897).

[3]) Puisqu'on ne trouve dans la littérature que très peu de renseignements sur ce chlorure, j'indique la façon dont je l'ai obtenu. 25 gr. d'acide phénylpropionique furent dissous dans 50 gr. de chloroforme, puis on y ajouta, en une fois, en refroidissant, 35 gr. de PCl_5. La réaction s'étant terminée, on chauffa encore pendant une demi-heure au bain-marie à un réfrigérant ascendant. Ensuite on chassa d'abord dans le vide le chloroforme et l'oxychlorure de phosphore, et l'on distilla le résidu. Il passait à 122° sous une pression de 25 mm.

[4]) B. *42*. 4008 (1909).

kann bei richtigem und raschem Arbeiten bis 85 % der Theorie betragen. Sofort nach dem Abnutschen krystallisiert man das Peroxyd aus wässrigem Alkohol um. Schon nach zweimaligem Umkrystallisieren erhält man analysenreine, schimmernde Blättchen von Hydrozimmtsäureperoxyd, die bei 38° schmelzen und bei etwa 130° explodieren.

c. *Analyse des Peroxydes.*

Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes wurde aus wässrigem Alkohol umkrystallisiertes, im Vakuumexsiccator getrocknetes Peroxyd vom Schmelzpunkt 38° angewandt. Zu dem in wässrigem Alkohol gelösten Peroxyd bringt man Kaliumjodid und titriert das sich abscheidende Jod mit Natriumthiosulfat.

Die Berechnung des Peroxydes aus der verwendeten Natriumthiosulfatmenge wurde folgendermaßen vorgenommen:

$$1 \text{ Mol } C_{18}H_{18}O_4 = 298{,}234 \text{ gr. entspr. } 20000 \text{ cm}^3 \text{ 0,1 n-}Na_2S_2O_3$$

$$1 \text{ cm}^3 \text{ 0,1 n-}Na_2S_2O_3 = 0{,}0149117 \text{ gr } C_{18}H_{18}O_4.$$

2 Titrationen ergaben folgende Resultate:

	Angew. Substanz gr.	Verbraucht Thiosulf. Menge in cm³.	log Titre	Peroxydgehalt gr.	Peroxydgehalt %
I.	0,1814	12,45	98967	0,1804	99.93
II.	0,1456	9,28	98967	0,1421	99.82

Diese Resultate zeigen, daß frisch umkrystallisiertes Peroxyd nahezu 100 %ig ist. Aber schon nach wenigen Tagen nimmt der Gehalt an aktivem Sauerstoff schnell ab. Schon nach dreitägigem Stehen ermittelte ich den Peroxydgehalt einer Portion zu 97,2 %, nach siebentägigem Stehen zu 90,1 % und nach vierzehntägigem Stehen nur noch zu 80,3 %.

d. *Zersetzung des Hydrozimmtsäureperoxydes.*

Die Explosionen wurden alle in einem geräumigen, offenen Rundkolben mit Substanzmengen zwischen 0,1—0,4 gr vorgenommen. Wird eine größere Menge an Substanz angewandt, so verflüchtigt sich bei der lebhaften Verpuffung ein großer Teil des Explosionsproduktes in die Luft, und zudem besteht die Gefahr der Zertrümmerung des Kolbens.

Mit einem Mikroflämmchen wird die Substanz langsam geschmolzen und dann langsam bis zur Explosion erwärmt. Mit einem dumpfen Ton explodiert das Peroxyd. Ein weißer, stark beißender kohlenwasserstoffartig riechender Dampf füllt den Kolben an. Nach kurzer Zeit hat er sich aber zu einem hellgelben Oel, das erst nach langem Reiben mit einem Glasstab krystallinisch erstarrt, kondensiert.

Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol hat der Körper den Schmelzpunkt 52°.

Eine Elementaranalyse ergab: 0,1207 gr Substanz lieferten 0,4039 gr CO_2 und 0,0916 gr H_2O

Für $C_{16}H_{18}$ Ber. C = 91,37 % und H = 8,62 %
Gef. C = 91,29 % und H = 8,49 %

Der bei der Zersetzung des Hydrozimmtsäureperoxydes entstehende Körper ist *Diphenylbutan;* seine Eigenschaften stimmen mit den für Diphenylbutan in der Literatur* angegebenen überein.

e. *Quantitative Messungen bei der Explosion.*

Um das bei der Explosion entstehende Kohlendioxyd quantitativ messen zu können, explodierte ich im Vacuum und erst nach erfolgter Explosion wurde der Kohlendioxydabsorptionsapparat angeschlossen. Zum Versuch diente ein kleines Destillierkölbchen. Nach dem Einfüllen der Substanz wurde der Hals mit einem Gummipfropfen verschlossen. Durch den Pfropfen ragte ein Glasrohr, das unten kapillar ausgezogen und oben zugeschmolzen war. Das Kölbchen, dessen Aussatzrohr mit einem Glashahn verschlossen ist, wurde nun evakuiert und hierauf in der oben geschilderten Weise bis zum Eintreten der Explosion erwärmt. Bei Anwendung von etwa 0,2 gr Peroxyd und 12 mm Druck war nach der Explosion der Innendruck des Kölbchens ungefähr gleich dem Luftdruck. Nach dem Kondensieren des entstandenen Kohlenwasserstoffes wird das Kohlendioxyd durch den Absorptionsapparat gesogen und zuletzt mit kohlendioxydfreier Luft nachgewaschen.

Zwei dieser Messungen ergaben:

	Explodierte Substanz	Ausbeute an Kohlendioxyd in gr.	in %
I.	0,1966	0,0564	97,50
II.	0,2966	0,0818	92,53

Diese Zahlen beweisen, daß der Zerfall des Peroxydes in Kohlenwasserstoff beinahe quantitativ verlaufen muß.

Wir müssen das Ergebnis dieser Versuche, die das Diphenylbutan rein chemisch aus demselben Ausgangsmaterial wie der anodische Sauerstoff entstehen ließen, als eine weitere Stütze der Hypothese von *Fr. Fichter* und *E. Krummenacher* betrachten.

* B. 23. 2850 (1890).

KAPITEL VI.

Ueber elektrolytisch und rein chemisch erzeugte Chlorhydrozimmtsäure.

Fr. Fichter und verschiedene seiner Mitarbeiter haben gefunden, daß elektrolytisch erzeugter Sauerstoff bei der Einwirkung auf durch Methyl, durch Hydroxyl, durch Carboxyl, durch Cyan, durch die Sulfogruppe etc. substituierte Benzolderivate hauptsächlich in Ortho- und Para-stellung geht. Es hat denn auch nicht sonderlich überrascht, als elektrolytisches Oxydationsprodukt der Hydrozimmtsäure die p-Hydrocumarsäure zu finden.

Umso auffallender stellen sich in Gegensatz hiezu, die Angaben von *Hans Mühlhofer* (Diss. 1904 Techn. Hochschule München) in seiner Arbeit „Ueber die Einwirkung elektrolytisch erzeugter Halogene auf organische Verbindungen", wonach bei der Hydrozimmtsäure an Platinanode erzeugtes Chlor hauptsächlich in die Metastellung zur Seitenkette eintreten soll.

Ueber die Einwirkung elektrochemisch erzeugter Halogene an der Anode auf organische Verbindungen ist schon sehr viel diskutiert worden; vergleiche *A. Lowy* und *H. S. Frank* Tr. Am. El. Ch. Soc. 1923 May No. 24. Viele Autoren sprechen dieser Reaktion jeden elektrochemischen Charakter ab und wollen sie auffassen als Ergebnis der Einwirkung des gelösten Chlorgases auf die organische Verbindung.

F. Fichter und *L. Glanzstein* haben (B. 49. 2473 1916) nachgewiesen, daß es sich doch um eine echte elektrochemische Reaktion handelt.

Bei der elektrochemischen Chlorierung der Hydrozimmtsäure liegt nun ein Beispiel vor, das eine Entscheidung zwischen elektrochemischer oder rein chemischer Auffassung ermöglichen könnte.

Ich habe darum die Versuche *Mühlhofers* nachgemacht und gefunden, daß in der Tat die Hauptmenge des Chlors in die Metastellung eintritt und nur eine verschwindend kleine Menge der angewandten Hydrozimmtsäure in Parachlorhydrozimmtsäure übergeht.

Im folgenden seien die Angaben *Mühlhofers* wiedergegeben:

„Ich gab in den Anodenraum 10 gr Hydrozimmtsäure und 250 cm^3 30 %ige Salzsäure, in den Kathodenraum ebenfalls 30 % Salzsäure, und führte die Elektrolyse bei einer Stromstärke von 2,0 Amp. aus. Aus der Tatsache, daß die Stromstärke so groß sein durfte, ohne daß sich freies Chlor entwickelte, geht hervor, daß letzteres sehr leicht aufgenommen wurde. Die Elektrolyse wurde nach zwei Stunden unterbrochen, da nach dieser Zeit an der Anode deutlich freies Chlor auftrat. Zur Durchführung des Versuches wurde also nur ein geringer Stromüberschuss verwendet, denn nach Berechnung sind 3,6 Amp. Std. nötig, wenn man annimmt,

daß ein Monohalogensubstitutionsprodukt der Hydrozimmtsäure entsteht."

„Nach beendigter Elektrolyse fand sich im Anodenraum ein weißer, fast körniger Körper, welchen ich durch Abnutschen von dem Elektrolyten trennte und dann auf einem Tonteller trocknete. Die erhaltene Menge betrug 13 gr. Die Substanz löste sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, leicht in Wasser. Beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff blieb ein geringer Teil ungelöst. Von diesem ungelösten Rückstand saugte ich die Lösung ab und ließ dann das Lösungsmittel verdunsten. Der dabei zurückbleibende Körper wurde aus Petroläther umkrystallisiert. Sein Schmelzpunkt ergab sich dann zu 78°."

„Diese Eigenschaften deuten das Vorhandensein von m-Chlorhydrozimmtsäure an. Die Zahlen, welche bei der Analyse erhalten wurden, bestätigten in der Tat, daß eine Monochlorhydrozimmtsäure vorlag."

„Den in Schwefelkohlenstoff ungelösten Anteil, welcher 0,5 gr wog, habe ich aus Wasser umkrystallisiert und erhielt dabei Nadeln vom Schmelzpunkt 122°. Da der Körper neben m-Chlorhydrozimmtsäure entstanden ist, besteht besonders im Hinblick auf seinen Schmelzpunkt und die Unlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff, kein Zweifel, daß er p-Chlorhydrozimmtsäure war."

Die Angaben Mühlhofers haben sich bestätigt. Die Begründung, daß sein bei 122° schmelzender Körper neben m-Chlorhydrozimmtsäure entstanden ist, ist zwar nicht stichhaltig genug für das Vorhandensein von p-Chlorhydrozimmtsäure (Smp. 124°). Eine Chlorierung der Seitenkette würde die Phenyl-β-chlorhydrozimmtsäure ergeben, die nach *Erlenmeyer* (B. 12. 1607 (1879) einen Schmelzpunkt von 126° aufweist. Allerdings deutet die Abwesenheit einer Phenyl-di-chlorhydrozimmtsäure vom Smp. 162° —164°, die doch auch neben der Phenylmonochlorhydrozimmtsäure entstehen könnte, darauf, daß die Seitenkette unangegriffen blieb.

Um den Unterschied zwischen elektrolytisch und chemisch erzeugtem Chlor zu studieren, wurde Hydrozimmtsäure auch rein chemisch chloriert. Um volle Gleichartigkeit der äußeren Bedingungen zwischen dem chemischen und dem elektrochemischen Versuch herzustellen, wurde auch der rein chemische Versuch bei Gegenwart von *Wasser* durchgeführt.

Zu 10 gr pulverisierter Hydrozimmtsäure, suspendiert in 250 cm^3 30 %iger Salzsäure, wurde die berechnete Menge Kaliumchlorat in kleinen Mengen zugegeben. Nach beendeter Reaktion wird der entstandene weiße, körnige Körper abgenutscht, mit Wasser tüchtig ausgewaschen und auf einem Tonteller getrocknet.

Vor dem Umkrystallisieren ermittelte ich den Schmelzpunkt dieses Körpers bei 76°. Durch oftmaliges Umkrystallisieren aus Wasser steigt der Schmelzpunkt des Produkts bis auf 84°.

Eine Chlorbestimmung ergab :

0,1644 gr Substanz ergaben 0,1259 gr AgCl.

Für $C_9 H_9 O_2 Cl$ Ber. Cl = 19,10 %
Gef. Cl = 18,94 %

Diese Bestimmung deutet auf eine Monochlorhydrozimmtsäure; da der Körper in Schwefelkohlenstoff restlos löslich ist, so liegt vielleicht eine Mischung von zusammenkrystallisierender ortho- und meta-Chlorhydrozimmtsäure vor, denn m-Chlorhydrozimmtsäure schmilzt bei 78° und o-Chlorhydrozimmtsäure bei 96° und die bei 124° schmelzende p-Chlorhydrozimtsäure ist in Schwefelkohlenstoff unlöslich.

Wie obige Versuche zeigen, sind die Chlorierungsprodukte der Hydrozimmtsäure mit elektrolytisch und rein chemisch erzeugtem Chlor etwas verschieden. Daraus müssen wir folgern, daß die elektrolytische Chlorierung eine Reaktion von spezifisch elektrochemischer Natur ist.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Die Hydrozimmtsäure geht bei der elektrochemischen Oxydation an einer Bleidioxydanode ohne Diaphragma in p-Hydrocumarsäure über. Bei der Elektrolyse mit Diaphragma erhält man einen bei 162°—164° schmelzenden Körper, wahrscheinlich ein Gemisch von ein- und mehrkernigen Oxysäuren.

2. p-Hydrocumarsäure gibt bei der elektrochemischen Oxydation an Bleidioxydanode dasselbe Gemisch, wie es die Oxydation der Hydrozimmtsäure mit Diaphragma liefert.

Bei einem Teil der p-Hydrocumarsäure wird die Seitenkette als Propionsäure abgespalten und der Kern zu Chinon oxydiert respektive zu Bernsteinsäure und Kohlendioxyd abgebaut.

3. Die Acetyl-p-hydrocumarsäure wurde dargestellt.

4. Die Benzoyl-p-hydrocumarsäure wurde dargestellt.

5. Die Darstellungsmethode für die p-Metoxyhydrocumarsäure wurde verbessert.

6. Das p-hydrocumarsaure Kalium wurde im Sinne einer Kolbe'schen Reaktion elektrolysiert.

7. Das p-methoxyhydrocumarsaure Kalium wurde im Sinne einer Kolbe'schen Reaktion elektrolysiert.

8. Das hydrozimmtsaure Kalium wurde im Sinne einer Kolbe'schen Reaktion elektrolysiert; dabei konnte das Diphenylbutan isoliert werden. Dadurch wurde die Kolbe'sche Synthese von Kohlenwasserstoffen auch auf fettaromatische Säuren übertragen. Neben der Kolbe'schen geht noch eine Hofer-Moest'sche Reaktion einher; ein Alkohol konnte indessen noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

9. Für die Darstellung von Hydrozimmtsäurechlorid wird eine neue Methode angegeben.

10. Das Hydrozimmtsäureperoxyd konnte mit guter Ausbeute dargestellt und analysiert werden.

11. Bei der explosiven Zersetzung von Hydrozimmtsäureperoxyd entsteht beinahe quantitativ das Diphenylbutan.

12. Die Chlorierungsprodukte der Hydrozimmtsäure mit elektrolytisch und rein chemich erzeugtem Chlor sind etwas verschieden. Wir schließen daraus, daß die Chlorierung mit elektrolytisch erzeugtem Chlor eine spezifisch elektrochemische Reaktion ist.

Vita.

Ich, *Hans Rudolf Senti* von *Basel* und von *Maienfeld* (Kt. Graubünden) wurde am 19. Juli 1898 als Sohn des Joh. Rudolf Senti, Sekundarlehrer, und seiner Gattin Betty geb. Luzi (gest. am 24. Juli 1901) in Basel geboren.

Ich besuchte die hiesige Primarschule, das untere und die erste Klasse des oberen Gymnasiums und trat dann in die obere Realschule über, wo ich im Herbst 1917 die Maturitätsprüfung bestand.

Mein ganzes Studium erfolgte an der Universität Basel. Ich arbeitete zuerst in der Anstalt für anorganische Chemie bei Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter. Mitte Sommersemester 1920 bestand ich das anorganische und das physikalisch-chemische Vorexamen. Dann arbeitete ich in der organischen Abteilung unter Herrn Prof. Dr. H. Rupe und absolvierte im Sommer 1921 das organische Vorexamen.

Vom Beginn des Wintersemesters 1921/22 an, bis zum Frühjahr 1924 war ich mit der Ausführung vorliegender Arbeit beschäftigt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung vorliegende Arbeit entstanden ist, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Während meiner Studienzeit, die durch Militärdienst Unterbrechungen erfuhr, besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

A. L. Bernoulli, E. Faust, Fr. Fichter, A. Hagenbach, H. Kreis, P. Ruggli, H. Rupe, C. Schmidt †, G. Senn, H. Veillon, H. Zickenraht.

Allen diesen Herren danke ich für ihre Bemühungen.